

DE1618744

Publication Title:

PRODUCTION OF UNSATURATED ALIPHATIC ACIDS

Abstract:

Abstract not available for DE1618744 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑩

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



DEUTSCHES PATENTAMT

Int. Cl.:

C 07 c, 51/26
C 07 c, 57/04
B 01 j, 11/00

⑪

Deutsche Kl.:

12 o, 21
12 g, 11/00

⑫

Offenlegungsschrift 1618 744

⑬

Aktenzeichen: P 16 18 744.3 (N 30521)

⑭

Anmeldetag: 17. Mai 1967

⑮

Offenlegungstag: 9. März 1972

⑯

Ausstellungsriorität:

⑰

Unionspriorität

⑱

Datum: 21. Mai 1966

⑲

Land: Japan

⑳

Aktenzeichen: 41-32060

㉑

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von ungesättigten aliphatischen Säuren

㉒

Zusatz zu:

㉓

Ausscheidung aus:

㉔

Anmelder: Nippon Kogaku K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Redies, F., Dr.-Ing. Dr. jur.; Redies, B., Dr. rer. nat.;
Türk, D., Dr. rer. nat.; Gille, Ch., Dipl.-Ing.;
Patentanwälte, 4000 Düsseldorf-Benrath

㉕

Als Erfinder benannt: Yamaguchi, Goichi;
Takenaka, Shigeo; Takasaki, Gunma (Japan)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 11. 8. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

© 2.72 209 811/1826

5/100

BEST AVAILABLE COPY

1618744

Aktenzeichen: Neuankündigung

Anmelderin: Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha New Kaijyo Bldg.,
6,1 -Chome, Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokio / Japan

Anwaltsakte: 45 720

Priorität: Japanische Patentanmeldung Nr. 41-32060 vom
21. Mai 1966.

16. Mai 1967

Verfahren zur Herstellung von ungesättigten, aliphatischen
Säuren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten aliphatischen Säuren durch katalytische Dampfphasenoxidation entsprechender ungesättigter aliphatischer Aldehyde mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Dampf unter Verwendung von neuartigen Molybdänoxid-Vanadiumoxid-Katalysatoren.

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation von Acrolein bekannt, bei welchen man Molybdän und Vanadium enthaltende Oxidkatalysatoren verwendet.

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

Die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen "Umsatz", "Selektivität" und "Ausbeute pro Durchgang" entsprechen den folgenden Definitionen:

$$\text{Umsatz \%} = 100 \times \frac{\text{umgesetzte Mole an unges. aliph. Aldehyd}}{\text{zugeführte Mole an unges. aliph. Aldehyd}}$$

$$\text{Selektivität in \%} = 100 \times \frac{\text{erhaltene Mole an ungesättigter aliphatischer Säure}}{\text{umgesetzte Mole an ungesättigtem aliphatischem Aldehyd}}$$

$$\text{Ausbeute pro Durchgang in \%} = 100 \times \frac{\text{erhaltene Mole an ungesättigter aliphatischer Säure}}{\text{zugeführte Mole an ungesättigtem aliphatischem Aldehyd}}$$

Die Ausbeute pro Durchgang entspricht somit dem Produkt aus Umsatz und Selektivität.

Aus der japanischen Patentschrift 40-22 850 ist bereits ein Verfahren bekannt, bei welchem man einen durch Eintauchen von Antimonoxid und Eisenoxid enthaltenden Stoffen in eine wässrige Lösung von Ammonium-para-molybdat und Ammonium-Meta-vanadat und nachfolgendes Glühen erhaltenen Katalysator verwendet. Die höchste für dieses Verfahren beschriebene Ausbeute pro Durchgang beträgt 82,7 %, bezogen auf eingesetztes Acrolein. Die Ausbeute an Acrylsäure ist gut, jedoch ist das Verfahren zur Herstellung des Katalysators sehr kompliziert und lässt sich nicht leicht reproduzieren. Darüber hinaus ist die Form und die Größe der bei diesem bekannten Verfahren verwendeten Katalysatorkörner in tech-

nischem Maßstab schwierig und der fertige Katalysator besitzt eine unzureichende mechanische Festigkeit.

In der japanischen Patentschrift 41- 1775 wird ein von diesen Mängeln freier Katalysator aus Molybdänoxid und Vanadiumoxid auf Silikagel beschrieben bei dem jedoch die höchste angegebene Ausbeute an Acrylsäure pro Durchgang, bezogen auf eingesetztes Acrolein, nur 76 % beträgt.

In der japanischen Patentschrift 41- 6262 wird schließlich ein Katalysator aus Molybdänoxid, Vanadiumoxid und Phosphorsäure auf Aluminiumschwamm offenbart, bei welchem jedoch die höchste beschriebene Ausbeute an Acrylsäure pro Durchgang 62,5 %, bezogen auf eingesetztes Acrolein beträgt.

Es wurde nun gefunden, daß man mit Katalysatoren aus Molybdänoxid, Vanadiumoxid und Wolframoxid auf Silikagel Ausbeuten von 89 % Acrylsäure pro Durchgang erzielen kann.

Dementsprechend wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten aliphatischen Säuren, insbesondere Acrylsäure, durch katalytische Dampfphasenoxidation entsprechender ungesättigter aliphatischer Aldehyde, insbesondere Acrolein, mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Dampf vorgeschlagen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Oxidationskatalysator der allgemeinen Formel $Mo_{12}V_bW_cO_d$ verwendet, in der b 0,5 bis 12, vorzugs-

BAD ORIGINAL

209811/1826

- 4 -

BEST AVAILABLE COPY

weise 1,5 bis 5, c 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 2 und d 37 bis 84, vorzugsweise 41,3 bis 54,5 ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform werden Oxidationskatalysatoren der erfindungsgemäßen Art mit einem Kieselsäureträger verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Oxidationskatalysator mit einem katalytisch wirksamen Gehalt an Stoffen der allgemeinen Formel $Mo_{12}V_bW_cO_d$, in der b 0,5 bis 12, vorzugsweise 1,5 bis 5, c 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 2 und d 37 bis 84, vorzugsweise 41,3 bis 54,5 ist.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können einfach hergestellt werden, werden vorzugsweise auf 35 bis 70 % eines Silikagelträgers verwendet, besitzen ausgezeichnete mechanische Festigkeit und liefern hervorragende Ausbeuten an Acrylsäure,

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren werden geeignete ungesättigte aliphatische Aldehyde, insbesondere Acrolein oder Methacrolein eingesetzt.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird normalerweise durch Vermischen wässriger Lösungen wasserlöslicher Salze von Molybdän, Vanadium und Wolfram, beispielsweise Ammonium-paramolybdat, Ammonium-meta-vanadat und Ammonium-para-wolframat hergestellt. Die erhaltene Lösung wird zweckmäßig mit Kiesel-

BAD ORIGINAL

209811/1826

- 5 -

BEST AVAILABLE COPY

säuresol oder Silikagel versetzt und die erhaltene Aufschlammung nachfolgend zur Entfernung des Wassers erwärmt und der gebildete feste Kuchen getrocknet, pulverisiert, gekörnt und einer Wärmebehandlung bei hoher Temperatur in Gegenwart von Luft unterzogen.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind Mischungen und/oder Verbindungen der Oxide von Molybdän, Vanadium und Wolfram, wobei die genaue Struktur des Katalysators nicht sicher bekannt ist. Die Zusammensetzung des Katalysators entspricht jedoch unabhängig von der tatsächlichen Struktur der weiter oben aufgeführten Formel, wobei der Zahlenwert d für die Anzahl der Sauerstoffatome durch die Valenzerfordernisse der Molybdän-, Vanadium und Wolframatome bestimmt wird und gewöhnlich d der Summe $36 + 2,5 b + 3 c$ entspricht.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zwar auch ohne Trägermaterial eingesetzt werden, ergeben jedoch bei Verwendung eines Trägers höhere Ausbeuten an Acrylsäure pro Durchgang, so daß sie in dieser Form bevorzugt werden. Unter den zur Herstellung von Katalysatoren üblichen inerten Trägermaterialien wie Siliziumcarbid, Aluminiumoxid und Kieselsäure ergibt die letztere die besten Ergebnisse. Katalysatoren mit einem Gehalt von 35 bis 70 Gewichtsprozent Kieselsäure ergeben die höchste Ausbeute an Acrylsäure pro Durchgang, bezogen auf Acrolein, ausgezeichnete mechanische Festigkeit sowie kein Abfallen des Katalysators vom Trägermaterial und

können leicht gekörnt und mit Erfolg in technischen Verfahren verwendet werden. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können gleichermaßen in Festbett- oder Fließbettreaktoren oder Reaktoren mit bewegten Betten verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft bei Temperaturen zwischen 200 und 350 °C und Drücken zwischen 0,5 und 10 atü durchgeführt. Die Kontaktzeit der Mischung aus ungesättigtem aliphatischem Aldehyd, Luft und Dampf mit dem Katalysator beträgt gewöhnlich 0,5 bis 10 Sekunden. Die gasförmige Ausgangsmischung kann vorzugsweise pro Mol ungesättigtem aliphatischem Aldehyd 0,5 bis 4 Mol Sauerstoff und 1 bis 20 Mol Dampf enthalten.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird im allgemeinen Luft als Quelle für molekularen Sauerstoff benutzt, jedoch kann molekularer Sauerstoff auch als solcher oder in Mischung mit Inertgasen, wie Stickstoff, Kohlendioxid, etc., eingesetzt werden.

Im Folgenden werden bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung anhand von Beispielen weiter erläutert.

Beispiel 1

Es wurden 42,4 g Ammonium-para-molybdat, 4,7 g Ammonium-meta-vanadat und 2,7 g Ammonium-para-wolframat getrennt in destilliertem Wasser gelöst, die erhaltenen Lösungen ge-

mischt und die Mischung mit 23,6 g Kieselsäure in Form von Kieselsäuresol versetzt. Die erhaltene Aufschlammung wurde getrocknet, der feste Kuchen durch Kugelmahlen pulverisiert, das erhaltene Pulver gekörnt und das Katalysatorgranulat fünf Stunden bei 400 °C gegliedert. Die Zusammensetzung des erhaltenen Katalysators entsprach der Formel $M_{1,2}V_{2,0,5}W_{0,42,5}$.

Ein in ein Bad aus geschmolzenem Kaliumnitrat eintauchendes Rohr aus rostfreiem Stahl mit einem Durchmesser von 20 mm wurde mit 30 ml des erhaltenen Katalysators beschickt und über den Katalysator bei einer Temperatur von 220 °C mit einer Kontaktzeit von zwei Sekunden eine gasförmige Mischung mit einem Gehalt von 10 Molen Luft und 6 Molen Wasserdampf pro Mol Acrolein geleitet. Unter diesen Bedingungen wurde ein Umsatz des Acroleins von 97,8 %, eine Selektivität zu Acrylsäure von 89,0 % und eine Ausbeute an Acrylsäure pro Durchgang von 87,0 % erzielt.

Beispiele 2 bis 6

Nach dem Verfahren des Beispiels 1 wurden weitere Katalysatoren hergestellt und unter den im Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen zur Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure eingesetzt. Die zur Herstellung der Katalysatoren verwendeten Ausgangsstoffe und die Ergebnisse dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

BAD ORIGINAL

1618744

Tabelle

Bci- spiel	Ausgangsstoffe für den Katalysator			Zusammensetzung des Katalysators	Bad- tempe- ratur	Umsatz des Acroleins	Selkt- tivität zu Acrylsäure	Ausbau- an Acrylsäure pro Durchgang
	Ammo- nium- nitrat	Ammo- nium- nitrat (als Kiesel- säure- sol)	Ammo- nium- nitrat para- molyb- dat					
g	g	g	g	g	°C	%	%	%
2	42,4	3,5	2,7	20	Mo12V1,5W0,5O41	235	95,5	87,8
3	42,4	7,0	5,4	30	Mo12V3W1O46	239	95,8	89,0
4	42,4	9,3	10,8	40	Mo12V4W2O52	242	95,8	86,9
5	42,4	11,6	10,8	40	Mo12V5W2O54,5	246	95,6	86,9
6	42,4	7,0	6,1	30	Mo12V3W1,2O47,1	240	98,0	90,8

209811/1826

BAD ORIGINAL

BEST AVAILABLE COPY

Neuanmeldung

Nippon Kayaku Kabushiki Kaisha

45 720

16. Mai 1967

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ungesättigten aliphatischen Säuren, insbesondere Acrylsäure, durch Dampfphasenoxidation entsprechender ungesättigter aliphatischer Aldehyde, insbesondere Acrolein, mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart von Dampf, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Oxidationskatalysator der allgemeinen Formel $Mo_{12}V_bW_cO_d$ verwendet, in der b 0,5 bis 12, vorzugsweise 1,5 bis 5, c 0,1 bis 6, vorzugsweise 0,5 bis 2 und d 37 bis 84, vorzugsweise 41,3 bis 54,5 ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Oxidationskatalysator mit einem Kieselsäureträger verwendet.

209811/1826

BAD ORIGINAL